

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP 00 / 1096



REC'D 20 MAR 2000	
WIPO	PCT

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

#3

Bescheinigung

091913747

Die Bayer Aktiengesellschaft in Leverkusen/Deutschland hat eine Patentanmeldung
unter der Bezeichnung

"Mischung aus Vinylcyclohexan basierendem Polymer/Copolymer
und Stabilisatorsystem"

am 19. Februar 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen
Unterlage dieser Patentanmeldung.

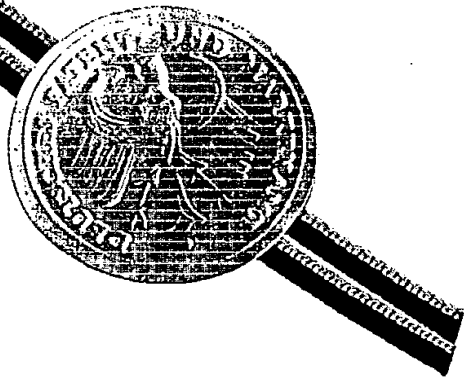
Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole
C 08 L und G 11 B der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 10. Dezember 1999
Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Ag...



Aktenzeichen: 199 06 983.2

Mischung aus Vinylcyclohexan basierendem Polymer/Copolymer und Stabilisatorsystem

5 Die vorliegende Erfindung betrifft eine Mischung enthaltend Vinylcyclohexan (VCH) basierendes Polymer/Copolymer und ein Stabilisatorsystem, enthaltend Lacton, sterisch gehindertes Phenol und Phosphitkomponente, weiterhin ein Verfahren zur Herstellung dieses Gemisches und die Verwendung des Gemisches zur Herstellung von Formkörpern.

10 Homopolymerisate mit ausreichenden mechanischen Eigenschaften des Vinylcyclohexan basierenden Polymers zeigen im Vergleich zu Polycarbonat, die derzeit zur Herstellung optischer Datenspeicher eingesetzt werden, in einem weiten Bereich niedriger Scherraten bei gleicher Temperatur eine höhere Viskosität.

15 Für eine hinreichend gute Pit und Groove-Abformung im Spritzguß ist eine möglichst niedrige Viskosität von erheblicher Bedeutung.

20 Für hohe Dichten der Datenspeicherung >5 G Byte, insbesondere >10 G Bytes sind die exakte Abformung der kleineren und dichter liegenden Pits und den heute möglichen Grooves essentiell. Die in EP-A 317 263 und US-A 4 911 966 beschriebenen optischen Speichermedien sind für diesen Einsatz nicht zufriedenstellend.

25 Um ein möglichst großes Verarbeitungsfenster zu erhalten werden für das Homopolymer hohe Verarbeitungstemperaturen im allgemeinen größer 300°C benötigt ohne daß ein signifikanter Molekulargewichtsabbau eintritt.

30 Allgemein führt Molekulargewichtsabbau zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften von Polymeren. Ein ausreichendes Niveau der mechanischen Eigenschaften ist jedoch für die betriebssichere Herstellung optischer Platten im Spritzguß und für ihre spätere Handhabung notwendig.

Im alltäglichen Gebrauch muß das Material auch biege- und bruchsfest sein.

5 Während Maschinenstillständen in der Verarbeitung muß gewährleistet sein, daß das Material während dieser Zeit keinen drastischen Verlust des Molekulargewichts erleidet.

10

Die in JP 01-294 753, JP 5-242 522 beschriebenen Phenol- und Phosphor-Stabilisatoren sind zwar geeignet in hohen Konzentrationen den Molekulargewichtsabbau einzuschränken, führen aber bereits bei Verarbeitungstemperaturen von ca. 300°C zu einem erheblichen Molekulargewichtsabbau.

15

JP 61-138648 beschreibt optische Datenträger, die aus u.a. Polymethylmethacrylat, Polycarbonat und Polystyrol hergestellt werden, wobei die Polymere 2-Benzofuranone als Stabilisator enthalten.

20

Es besteht nun die Aufgabe VCH basierende Polymere/Copolymere so zu stabilisieren, daß auch bei hohen Temperaturen eine Verarbeitung ohne signifikanten Molekulargewichtsabbau möglich ist.

25

Die erfindungsgemäßen Mischungen zeigen auch bei erhöhten Temperaturen keinen signifikanten Molekulargewichtsabbau des Polymer.

30

Überraschenderweise wurde gefunden, daß ein Stabilisatorsystem enthaltend Lacton, sterisch gehindertem Phenol, und eine Phosphit-Komponente zusammen mit Vinylcyclohexan basierenden Polymeren bei Verarbeitungstemperaturen von >300°C, vorzugsweise >320°C, besonders bevorzugt >330°C, die Thermostabilisierung für spritzgegossene optische Datenträger entscheidend verbessert und kein signifikanter Molekulargewichtsabbau auftritt. Je nach Polymer beginnen Abbauprozesse erst zwischen 350-380°C. Übliche Spritzgußmaschinen erlauben die Verarbeitung bis ca. 400°C.

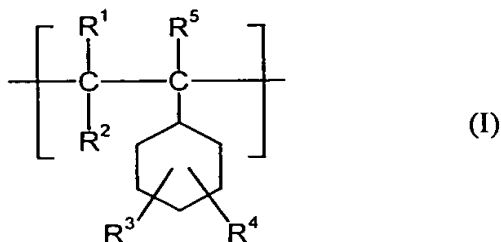
Gegenstand der Erfindung ist eine Mischung enthaltend A) Vinylcyclohexan basierendes Polymer und B) Stabilisatorsystem enthaltend Lacton, sterisch gehindertes Phenol- und eine Phosphit-Verbindung.

5

Komponente A

Bevorzugt ist ein Vinylcyclohexan basierendes Polymer mit der wiederkehrenden Struktureinheit der Formel (I)

10



in welcher

15

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl stehen und

20

R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für C_1 - C_6 -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl und/oder Ethyl, oder R^3 und R^4 gemeinsam für Alkylen, vorzugsweise C_3 - oder C_4 -Alkylen, ankondensierter 5- oder 6-gliedriger cycloaliphatischer Ring stehen,

R^5 für Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl,

25

R^1 , R^2 und R^5 stehen unabhängig voneinander insbesondere für Wasserstoff oder Methyl.

Die Verknüpfung kann außer der stereoregulären Kopf-Schwanz Verknüpfung einen geringen Anteil Kopf-Kopf Verknüpfung aufweisen.

5 Vorzugsweise weisen die VCH eine überwiegend isotaktische oder syndiotaktische Diadenkonfiguration auf, insbesondere werden Polymere bevorzugt mit einem Anteil der syndiotaktischen Diaden von 50,1 bis 74 %, ganz besonders bevorzugt 52 bis 70 %.

10 Als Comonomere können bei der Polymerisation des Ausgangspolymeren (gegebenenfalls substituiertes Polystyrol) vorzugsweise verwendet und in das Polymer mit-
eingebaut werden: Olefine mit im allgemeinen 2 bis 10 C-Atomen, wie beispiels-
weise Ethylen, Propylen, Isopren, Isobutylen, Butadien, C₁-C₈- vorzugsweise C₁-C₄-
Alkylester der Acryl- bzw. Methacrylsäure, ungesättigte cycloaliphatische Kohlen-
15 wasserstoffe, z.B. Cyclopentadien, Cyclohexen, Cyclohexadien, gegebenenfalls sub-
stituiertes Norbornen, Dicyclopentadien, Dihydrocyclopentadien, gegebenenfalls
substituierte Tetracyclododecene, kernalkylierte Styrole, α -Methylstyrol, Divinyl-
benzol, Vinylester, Vinylsäuren, Vinylether, Vinylacetat, Vinylcyanide wie
beispielsweise Acrylnitril, Methacrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Mischungen
20 dieser Monomere.

Die Vinylcyclohexan(co)polymere haben im allgemeinen absolute Molekularge-
wichte Mw (Gewichtsmittel) von 1000 - 10000000, vorzugsweise von 60000 -
1000000, ganz besonders bevorzugt 70000 - 600000, bestimmt nach Lichtstreuung.

25 Die Copolymere können sowohl statistisch als auch als Blockcopolymere vorliegen.

Die Polymere können eine lineare Kettenstruktur besitzen als auch durch Co-Ein-
heiten Verzweigungsstellen aufweisen (z.B. Propfcopolymere). Die Verzweigungs-
30 zentren beinhalten z.B. sternförmige oder verzweigte Polymere. Die erfindungsge-
mäßigen Polymere können andere geometrische Formen der primären, sekundären,

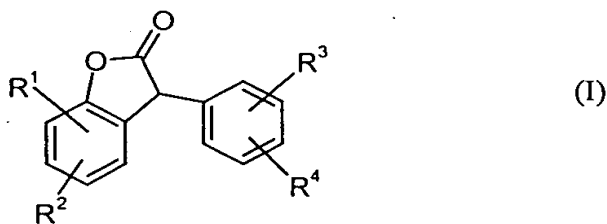
tertiären, gegebenenfalls quartären Polymerstruktur aufweisen. Genannt seien Helix, Doppelhelix, Faltblatt usw. bzw. Mischungen dieser Strukturen.

Blockcopolymere beinhalten Di-Blöcke, Tri-Blöcke, Multi-Blöcke und sternförmige Blockcopolymere.

Komponente B

Das Stabilisatorsystem enthält Lacton der Formel (I), sterisch gehindertes Phenol der Formel (II) und Phosphitkomponente der Formel (III), wobei eine oder mehrere Verbindungen der Formeln (I), (II) und (III) eingesetzt werden können.

Lactone sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (I)

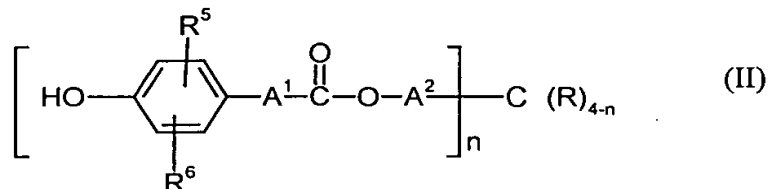


in welcher

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, gegebenenfalls einen 5- oder 6-gliedrigen Ring, vorzugsweise Cyclohexyl oder Cyclopentyl. R^1 und R^2 stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für verzweigtes C_3 - C_4 -Alkyl, insbesondere iso-Propyl und/oder tert.-Butyl.

Besonders bevorzugtes Lacton ist 5,7-Di-t-butyl-3-(3,4-dimethyl-phenyl)-3H-benzofuran-2-on.

Sterisch gehinderte Phenole sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (II)



in welcher

5

R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, gegebenenfalls einen 5- oder 6-gliedrigen Ring, vorzugsweise Cyclohexyl oder Cyclopentyl,

10

R^5 und R^6 stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für C_3 - C_4 -Alkyl, insbesondere für iso-Propyl und/oder tert.-Butyl.

n steht für eine ganze Zahl von 1 bis 4, vorzugsweise für 3 oder 4, insbesondere 4,

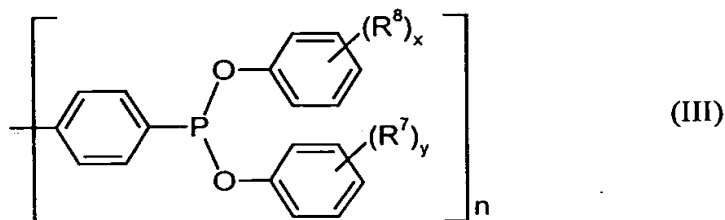
15

A^1 und A^2 unabhängig voneinander für C_1 - C_6 -Alkylen, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkylen, insbesondere Methylen, Ethylen stehen.

20

R steht unabhängig für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkoxy, gegebenenfalls einen 5- oder 6-gliedrigen Ring, vorzugsweise Cyclohexyl oder Cyclopentyl.

Phosphit-Komponente sind vorzugsweise Verbindungen der Formel (III):



in welcher

- 5 R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, gegebenenfalls einen 5- oder 6-gliedrigen Ring, vorzugsweise Cyclohexyl oder Cyclopentyl,

- 10 x und y unabhängig voneinander für 0, 1, 2, 3, 4, 5, vorzugsweise für 0, 1 oder 2 stehen und

n für 1 oder 2 steht.

- 15 R^7 und R^8 stehen unabhängig voneinander besonders bevorzugt für C_3 - C_4 -Alkyl, insbesondere iso-Propyl und/oder tert.-Butyl.

- 20 Im Falle $n = 1$ ist die Valenz des in Frage kommenden Kohlenstoffatoms mit Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy gegebenenfalls 5- oder 6-gliedrigen Ring, vorzugsweise C_1 - C_4 -Alkyl, vorzugsweise mit den bei R^7 und R^8 genannten Resten, gebunden.

Die angegebenen Strukturformeln geben jeweils die Hauptkomponenten (>90 %) der technisch eingesetzten Verbindungen wieder; welche in geringeren Anteilen z.B. Isomere, Ausgangs- und Nebenverbindungen enthalten können.

Das Stabilisatorgemisch enthaltend ein Lactonderivat I, sterisch gehindertes Phenol II, und Phosphit-Komponente III (Phosphonit) wird im allgemeinen in Gewichtsanteilen bezogen auf das eingesetzte Polymer von 2 % bis 0,001 %, bevorzugt 1 % bis 0,005 %, und ganz besonders bevorzugt 0,6 % bis 0,01 % eingesetzt.

5

Der Anteil der Einzelkomponenten aus Lacton I, sterisch gehindertem Phenol II, und Phosphit-Komponente III (Phosphonit) beträgt im allgemeinen 5 bis 95 Gew.-Teile, bevorzugt 10 bis 60 Gew.-Teile wobei sich die Anteile der Einzelkomponenten zu 100 addieren.

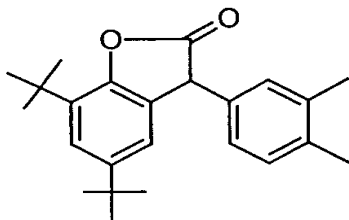
10

Ganz besonders bevorzugt ist eine Mischung, enthaltend das Lacton HP 136 (Verbindung I-1) (Ciba Speciality Chemicals, Basel, Schweiz) mit einem Anteil von 5 bis 40, insbesondere 10 bis 25 Gew.-Teilen, das sterisch gehinderte Phenol Irganox 1010 (Verbindung II-1) (Ciba Speciality Chemicals, Basel, Schweiz) mit einem Anteil von 30 bis 70 Gew.-Teilen und das Phosphonit Irgafos P-EPQ (Verbindung III-1) (Ciba Speciality Chemicals, Basel, Schweiz), mit einem Anteil von 10 bis 50 Gew.-Teilen wobei sich die Anteile der Einzelkomponenten zu 100 addieren.

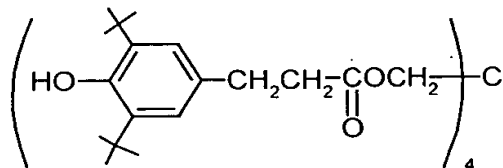
15

20

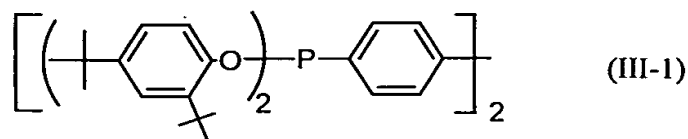
Im folgenden sind die Formeln der Verbindungen I-1, II-1 und III-1 gezeigt:



(I-1)



(II-1)



Die Lactone, sterisch gehinderten Phenole und Phosphit-Verbindungen sind allgemein bekannt und sind käuflich erhältlich.

5 Die VCH-(Co)Polymere werden hergestellt, indem man Derivate des Styrols mit den entsprechenden Monomeren radikalisch, anionisch, kationisch, oder durch Metallkomplex-Initiatoren bzw. Katalysatoren polymerisiert und die ungesättigten aromatischen Bindungen anschließend vollständig oder teilweise hydriert (vgl. z.B. WO 94/21694, EP-A 322 731).

10

Die Vinylcyclohexan basierenden Polymere weisen im allgemeinen eine praktisch vollständige Hydrierung der aromatischen Einheiten auf. In der Regel ist der Hydriergrad $\geq 80\%$, vorzugsweise $\geq 90\%$, ganz besonders bevorzugt $\geq 99\%$ bis 100 %. Der Hydriergrad läßt sich beispielsweise durch NMR oder UV-Spektroskopie

15

bestimmen.

Die Ausgangspolymere sind allgemein bekannt (z.B. WO 94/21694).

20

Die eingesetzte Menge des Katalysators hängt von dem ausgeführten Prozeß ab, dieser kann kontinuierlich, halb-kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden.

25

Das Verhältnis Katalysator zu Polymer beträgt beispielsweise im diskontinuierlichen Prozeß im allgemeinen 0,3 - 0,001, bevorzugt 0,2 - 0,005, besonders bevorzugt 0,15 - 0,01.

Die Polymerkonzentrationen, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Lösungsmittel und Polymer betragen im allgemeinen 80 bis 1, vorzugsweise 50 bis 10, insbesondere 40 bis 15 Gew.-%.

- 5 Die Hydrierung der Ausgangspolymere wird nach allgemein bekannten Methoden durchgeführt (z.B. WO 94/21 694, WO 96/34 895, EP-A-322 731). Als Katalysatoren können eine Vielzahl von bekannten Hydrierkatalysatoren eingesetzt werden. Bevorzugte Metallkatalysatoren sind beispielsweise in WO 94/21 694 oder WO 96/34 896 genannt. Als Katalysator kann jeder für Hydrierreaktion bekannter Katalysator eingesetzt werden. Geeignet sind Katalysatoren mit großer Oberfläche (z.B. 100 - 600 m²/g) und kleinem mittleren Porendurchmesser (z.B. 20 - 500 Å). Weiterhin sind auch Katalysatoren mit kleiner Oberfläche (z.B. ≥ 10 m²/g) und großen mittleren Porendurchmessern geeignet, die dadurch charakterisiert sind, daß 98 % des Porenvolumens, Poren mit Porendurchmessern größer 600 Å aufweisen (z.B. ca. 1 000 - 4 000 Å) (vgl. z.B. US-A 5.654.253, US-A 5.612.422, JP-A 03076706). Insbesondere werden Raney-Nickel, Nickel auf Siliciumdioxid oder Siliciumdioxid/Aluminiumoxid, Nickel auf Kohlenstoff als Träger und/oder Edelmetallkatalysatoren, z.B. Pt, Ru, Rh, Pd verwendet.

- 20 Die Reaktion wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 0 und 380°C, vorzugsweise zwischen 20 und 250°C, insbesondere zwischen 60 und 200°C, durchgeführt.

- 25 Die für Hydrierreaktionen üblichen verwendbaren Lösungsmitteln sind beispielsweise in DE-AS 1 131 885 beschrieben (siehe oben).

Die Reaktion wird im allgemeinen bei Drücken von 1 bis 1000 bar, vorzugsweise 20 bis 300 bar, insbesondere 40 bis 200 bar, durchgeführt.

- 30 Der Stabilisator kann zu jedem Zeitpunkt des Herstellungsverfahrens des Vinylcyclohexan basierenden Polymers vor oder nach einem Verfahrensschritt in Lösung,

im festen, im flüssigen oder im gasförmigen Aggregatzustand eingebracht werden. Zu den Verfahrensschritten gehören gegebenenfalls eine Polymerisation, welche zu einem Präpolymeren führt, z.B. Polystyrolerivat, gegebenenfalls eine Hydrierung des Präpolymeren, gegebenenfalls ein Eindampfschritt und gegebenenfalls eine
5 Extrusion bzw. Compoundierung des Vinylcyclohexan basierenden Polymers.

Die erfindungsgemäß stabilisierten Vinylcyclohexan basierenden Polymere oder Copolymere eignen sich excellent zur Herstellung von Formkörpern und Folien. Besonders geeignet sind diese auch zur Herstellung von optischen Datenspeichern, vorzugsweise mit Dichten der Datenspeicherung >5, insbesondere >10 Gigabyte, bezogen auf eine Scheibe von 120 mm Durchmesser.
10

Die erfindungsgemäßen Mischungen können wenigstens eines der üblichen Additive, wie Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren sowie
15 Farbstoffe und Pigmente enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mischungen werden hergestellt, in dem man die Vinylcyclohexan basierenden Polymere oder Copolymere mit dem Stabilisatorsystem und gegebenenfalls weiteren Additiven vermischt und bei erhöhten Temperaturen (im
20 allgemeinen >230°C) compoundiert.

Als optische Datenspeicher werden beispielhaft genannt:

- Magneto-optische Disc (MO-Disc)
- 25 - Mini-Disc (MD)
- ASMO (MO-7) ("Advanced storage magnetooptic")
- DVR (12 Gbyte Disc)
- MAMMOS ("Magnetic Amplifying magneto optical system")
- SIL and MSR ("Solid immersion lens" and "magnetic superresolution")
- 30 - CD-ROM (Read only memory)
- CD, CD-R (recordable), CD-RW (rewritable), CD-I (interactive), Photo-CD

- Super Audio CD
- DVD, DVD-R (recordable), DVD-RAM (random access memory);
DVD=Digital versatile disc
- DVD-RW (rewritable)
- 5 - PC + RW (Phase change and rewritable)
- MMVF (multimedia video file system)

10

15

Die erfindungsgemäßen Polymere sind aufgrund ihrer hervorragenden optischen Eigenschaften weiterhin besonders geeignet zur Herstellung von optischen Materialien, z.B. für Linsen, Prismen, Spiegel, Farbfilter etc. Ferner als Medien für halographische Abbildungen (z.B. Scheck-, Kredit-Karten, Ausweise, dreidimensionale holographische Bilder). Die Materialien können als transparente Medien zum Einschreiben dreidimensionaler Strukturen z.B. aus fokussierter kohärenter Strahlung (LASER) insbesondere als dreidimensionale Datenspeicher oder zur dreidimensionalen Abbildung von Gegenständen eingesetzt werden. Aufgrund der geringen Doppelbrechung sind die erfindungsgemäßen Polymeren besonderes geeignet als Matrixmaterial für photoadressierbare Polymere. Der Zusatz des Stabilisators führt neben des generellen Effekts der Thermostabilisierung auch zu einer besseren Entformbarkeit aus dem Spritzgußwerkzeug.

BeispieleHerstellung der Beispiele 1-3:

5 Ein 40 l Autoklave wird mit Inertgas (Argon) gespült. Die Polymerlösung und der Katalysator werden zugegeben (Tabelle 1). Nach dem Verschließen wird mehrmals mit Schutzgas dann mit Wasserstoff beaufschlagt. Nach dem Entspannen wird der jeweilige Wasserstoffdruck eingestellt und unter Rühren auf die entsprechende Reaktionstemperatur geheizt. Der Reaktionsdruck wird nach Einsetzen der Wasserstoffaufnahme konstant gehalten.

10 Nach beendeter Reaktion wird die Polymerlösung filtriert. Der Stabilisator wird zugegeben, das Produkt bei 240°C von Lösungsmittel befreit und als Granulat weiter verarbeitet (Beispiel 2 und 3, Tabelle 2)

Tabelle 1

Hydrierung von Polystyrol zur Herstellung Vinylcyclohexan basierender Polymeren

Bei- spiel- Nr.	Polymer- Masse ²⁾ kg	Lösungs- mittel l	Katalysator.- Masse ³⁾ g	Reaktions- temp. °C	Wasser- stoff- Druck bar	Reaktions- zeit h	Hydrier- grad. ¹⁾ %
1	5,0	25 Cyclohexan	625 ³⁾	180	100	24,5	100
2	5,7	15 Cyclohexan	625	140	100	29,5	100
		10 Methyl-t.- Butylether					
3	4,8	15,1 Cyclohexan	625	160	100	27	100
		10,1 Methyl-t- butylether					

- 1) Ermittelt durch $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie
- 2) Polystyrol, Typ 158 k glasklar, $\bar{M}_w = 280000$ g/mol, **absolutes** \bar{M}_w (Gewichtsmittel), BASF AG, Ludwigshafen, Deutschland
- 3) Ni /SiO₂/Al₂O₃, Ni 5136 P, Engelhard, De Meern, Niederlande

5

Die **relativen** Molekulargewichte des hydrierten Polystepols betragen (gemessen nach GPC in Tetrahydrofuran an Polystyrolstandards)

Beispiel 1 (Vergleich): 106.000 g/mol

10

Beispiel 2 (Vergleich): 161.000 g/mol

Beispiel 3 (erfindungsgemäß): 167.000 g/mol

In Tabelle 2 sind die Stabilisatormenge sowie die relativen Molekulargewichte der Vinylcyclohexan basierenden Polymere nach Extrusion angegeben.

15

Tabelle 2

Extrusion von Vinylcyclohexan basierenden Polymeren

Beispiel		Max. Verarbeitungstemperatur °C	Molgewichte ¹⁾ \bar{M}_w 10 ³ mol ⁻¹	Stabilisatormenge ³⁾ %	Sterisch gehind. Phenol ⁴⁾ %	Phosphit, Phosphonit ⁴⁾ %	Lacton ⁴⁾ %
1 Vergleich	Extrusion	240	67		-	-	-
2 Vergleich	Extrusion ²⁾	315	142	0,46	25 (Irganox 1010)	75 (Irgafos 168)	-
3 erfindungsgemäß	Extrusion ²⁾	335	160	0,40	50 (Irganox 1010)	33 (Irgafos P-EPQ)	17 (HP 136)

20

1) ermittelt als relative Molekulargewichte \bar{M}_w gegenüber THF-GPC Polystyrolstandards

2) CD Spritzgußmaschine, Netstal Diskjet 600

3) bezogen auf das Ausgangspolymer

25

4) bezogen auf das Stabilisatorsystem.

Vergleichsbeispiel 1 zeigt, daß ohne den Zusatz eines Stabilisators ein drastischer Molekulargewichtsabbau (\bar{M}_w) bereits bei einer Verarbeitungstemperatur von 240°C stattfindet. Das Stabilisatorsystem, welches lediglich aus einem sterisch gehinderten Phenol und einer Phosphorverbindung besteht, hat den Nachteil, daß bei den für den Spritzguß von optischen Speichermedien hoher Dichte erforderlichen hohen Temperaturen (> 300°C) ein signifikanter Molekulargewichtsabbau erfolgt (Vergleichsbeispiel 2). Das erfindungsgemäße Stabilisatorsystem zeigt bei weitaus höherer Verarbeitungstemperatur (335°C) keinen signifikanten Molekulargewichtsabbau des Polymers und ist daher besonders geeignet als Stabilisator von Vinylcyclohexan basierenden Polymere für die Herstellung optischer Datenspeichermedien bei hohen Verarbeitungstemperaturen.

Patentansprüche

1. Mischung enthaltend

5

A) Vinylcyclohexan basierendes Polymer und

B) Stabilisatorsystem enthaltend Lacton, sterisch gehindertes Phenol und
Phosphit-Verbindung.

10

2. Mischung gemäß Anspruch 1, enthaltend 0,001 bis 2 Gew.-% (bezogen auf
das eingesetzte Polymer) Stabilisatorsystem B.

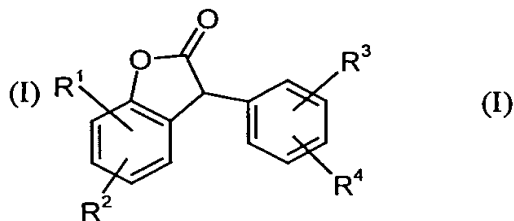
3. Mischung gemäß Anspruch 1, enthaltend 0,005 bis 1 Gew.-% Stabilisa-
torsystem B.

15

4. Mischung gemäß Anspruch 1 bis 3, enthaltend als Stabilisatorsystem die
folgenden Verbindungen:

Lacton der Formel (I)

20

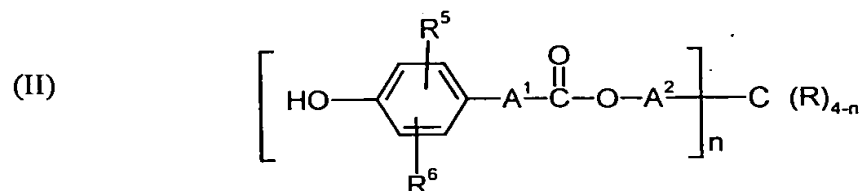


in welcher

25

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl,
oder einen 5- oder 6-gliedriger Ring Alkyl) stehen,

sterisch gehindertes Phenol der Formel (II)



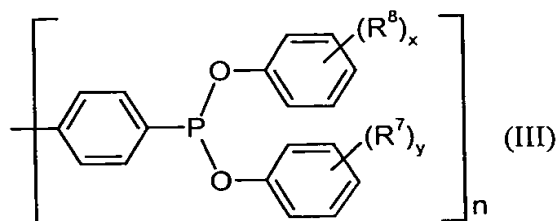
5 in welcher

R^5 und R^6 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring stehen,

10 n für eine ganze Zahl von 1 bis 4 steht, und

R unabhängig für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, einen 5- oder 6-gliedrigen Ring steht,

15 Phosphitkomponente der Formel (III)



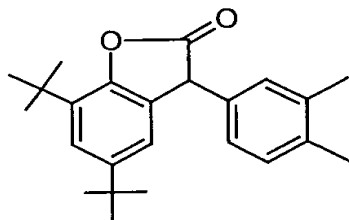
in welcher

20 R^7 und R^8 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, auch als 5- oder 6-gliedriger Ring oder als verzweigtes Alkyl steht, und

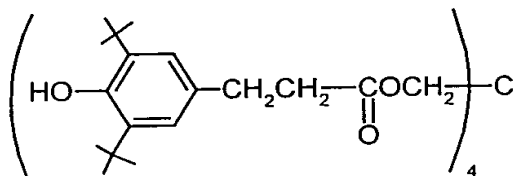
x und y unabhängig voneinander für 0, 1, 2, 3, 4, 5 stehen und

n für 1 oder 2 steht, wobei im Falle $n = 1$ die freie "Valenz" des Kohlenstoffatoms mit Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy oder mit 5, 6 Ringen verknüpft ist.

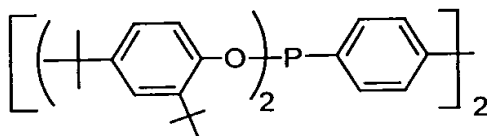
5. Mischung gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend die folgenden Verbindungen:



(I-1)



(II-1)



(III-1)

6. Mischung gemäß einem oder mehrerer der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Stabilisatorsystem

15

5 bis 95 Gew.-Teile (bezogen auf Komponente B) Verbindung(en) der Formel I

5 bis 95 Gew.-Teile (bezogen auf Komponente B) Verbindung(en) der Formel II

5 bis 95 Gew.-Teile (bezogen auf Komponente B) Verbindung(en) der Formel III enthält.

7. Mischung gemäß einem oder mehrerer der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Stabilisatorsystem

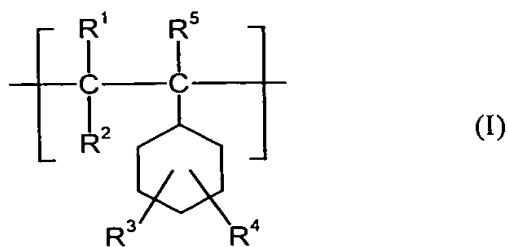
5 bis 60 Gew.-Teile (bezogen auf Komponente B) Verbindung(en) der Formel I

10 bis 60 Gew.-Teile (bezogen auf Komponente B) Verbindung(en) der Formel II

10 bis 60 Gew.-Teile (bezogen auf Komponente B) Verbindung(en) der Formel III enthält.

8. Mischung gemäß einem oder mehrerer der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend Vinylcyclohexan basierendes Polymer oder Copolymer, wobei die Comonomere ausgewählt sind aus mindestens einem Monomer der Gruppe der Olefine, Alkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, ungesättigte cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, kernalkylierte Styrole, α -Methylstyrol, Divinylbenzol, Vinylester, Vinylsäuren, Vinylether, Vinylacetat, Vinylcyamide, Maleinsäureanhydrid.

9. Mischung enthaltend Polymer gemäß Anspruch 7, wobei das Vinylcyclohexan basierende Polymer eine wiederkehrende Struktureinheit der Formel



in welcher

R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl oder
R³ und R⁴ gemeinsam für Alkylen stehen,

5

R¹, R² und R⁵ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl
stehen,
aufweist.

10

10. Mischung gemäß einem oder mehrerer der vorangegangenen Ansprüche,
jedoch mit überwiegend syndiotaktischer Diadenkonfiguration des VCH
Polymers.

15

11. Mischung gemäß einem oder mehrerer der Ansprüche 1 bis 12, enthaltend
Additive ausgewählt aus mindestens einem der Gruppe der Verarbeitungs-
hilfsmittel, Nukleierungsmittel, Entformungsmittel, Farbstoffe, Pigmente,
Stabilisatoren und Antistatika.

20

12. Verfahren zur Herstellung der Mischung gemäß Anspruch 1, wobei man die
einzelnen Komponenten und gegebenenfalls Additive vermischt und
compoundiert.

25

13. Verwendung der Mischung gemäß einem oder mehrerer der vorangegangenen
Ansprüche zur Herstellung von Formkörpern und Folien.

30

14. Verwendung gemäß Anspruch 13 zur Herstellung optischer Datenträger.

15. Formkörper und Folien, erhältlich aus Mischungen gemäß einem oder
mehreren der Ansprüche 1 bis 14.

16. Optische Datenträger erhältlich aus Mischungen gemäß einem oder mehrerer der vorangegangenen Ansprüche.
17. Verwendung des Stabilisatorsystems gemäß der Ansprüche 1 bis 16 zur
5 Herstellung von Vinylcyclohexan basierenden Polymeren mit verbesserter Thermostabilität.

Mischung aus Vinylcyclohexan basierendem Polymer/Copolymer und Stabilisatorsystem

Z u s a m m e n f a s s u n g

Mischung enthaltend A) Vinylcyclohexan (VCH) basierendes Polymer und B) Stabilisatorsystem enthaltend Lacton, sterisch gehindertes Phenol und Phosphit-Komponenten, Verfahren zur Herstellung und deren Verwendung zur Herstellung von Formteilen, z.B. optische Datenspeicher.

THIS PAGE BLANK (USPTO)